

10/530284

JC06 Rec'd PCT/PTO 05 APR 2005

DOCKET NO.: 268418US0X PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Martin MOERTERS, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/14326

INTERNATIONAL FILING DATE: December 16, 2003

FOR: PYROGENICALLY PRODUCED SILICA

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313


Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 58 858.9	17 December 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/14326. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

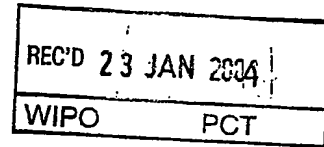
Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

Rec'd PCT/PTO 05 APR 2005  
EP 03/14326

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 58 858.9  
**Anmeldetag:** 17. Dezember 2002  
**Anmelder/Inhaber:** Degussa AG, Düsseldorf/DE  
**Bezeichnung:** Pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid  
**IPC:** C 01 B 33/18

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 20. Juni 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Wehner

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

CONFIRMATION COPY

A 9161  
06/00  
EDV-L

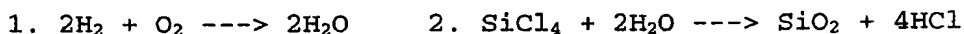
BEST AVAILABLE COPY

### Pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid

Gegenstand der Erfindung ist ein pyrogen hergestelltes Siliciumdioxidpulver, dessen Herstellung und Verwendung.

Unter der Bezeichnung pyrogenes Siliciumdioxid oder  
5 pyrogene Kieselsäure (englisch: fumed silica, pyrogenic silica) werden alle hochdispersen Kieselsäuren, die in der Gasphase bei hohen Temperaturen durch Koagulation von monomerer Kieselsäure erhalten werden, zusammengefasst. Für die technische Herstellung der pyrogenen Kieselsäuren gibt es zwei Verfahren, die Hochtemperaturhydrolyse und das  
10 Lichtbogenverfahren.

Bei dem Prozeß der Hochtemperaturhydrolyse wird ein homogenes Gemisch einer dampfförmigen Siliciumverbindung, gewöhnlich Siliciumtetrachlorid, Wasserstoff, Sauerstoff  
15 und einem Inertgas mit einem Brenner in einem gekühlten Verbrennungsraum verbrannt. Dabei laufen die folgenden Reaktionen nebeneinander ab:



Durch die Homogenität des Gasgemisches sind die  
20 Reaktionsbedingungen und damit die Entstehungs- und Wachstumsbedingungen für jedes  $SiO_2$ -Teilchen weitgehend gleich, so daß sich sehr einheitliche und gleichmäßige Teilchen bilden können. Als Sauerstoffquelle wird bei dem bekannten Verfahren Luft verwendet. Die nach dem bekannten  
25 Verfahren hergestellten pyrogenen Kieselsäuren weisen spezifische Oberflächen zwischen 10 und 600  $m^2/g$  auf.

EP-A-759410 beschreibt die Herstellung eines pyrogenen Siliciumdioxidpulvers mit einer Oberfläche von weniger als 90  $m^2/g$ , bevorzugt weniger als 60  $m^2/g$ , und einer  
30 Dibutylphthalat-Zahl (DBP-Zahl), ausgedrückt als g Dibutylphthalat/100 g Siliciumdioxidpulver, von weniger als 60. Die DBP-Zahl ist ein Maß für die Struktur oder den

Verwachsungsgrad der Teilchen des Pulvers zu verstehen. Eine niedrige Struktur äußert sich in einer niedrigen DBP-Zahl. Das in EP-A-759410 beschriebene Siliciumdioxidpulver weist demnach eine vergleichsweise niedrige Struktur bei  
5 vergleichsweise niedriger Oberfläche auf. Wesentliches Merkmal des Verfahrens zur Herstellung des Pulvers ist das Vorheizen des Gemisches aus Siliciumverbindung und Luft auf Temperaturen von ca. 400 Grad Celsius.

10 Die Kombination aus niedriger Oberfläche und niedriger Struktur wird weiter in EP-A-1182168 ausgeführt. Dispersionen des dort hergestellten Siliciumdioxidpulvers weisen eine besonders niedrige Viskosität auf. Das zugrundeliegende Siliciumdioxidpulver ist wenig strukturiert.

15 Der Stand der Technik beschreibt Siliciumdioxidpulver mit einer niedrigen Oberfläche bei einer niedrigen Struktur. Dagegen ist es beispielsweise mit den in EP-A-759410 und EP-A-1182168 beschriebenen Verfahren nicht möglich ein  
20 niedrige Oberfläche aufweist, jedoch deutlich stärker strukturiert ist. Ein solches Material könnte beispielsweise dort eingesetzt werden, wo hohe Verdickungswirkung bei niedriger Oberfläche wünschenswert ist.

25 Die Aufgabe der Erfindung besteht somit darin, ein gegenüber dem Stand der Technik hoch strukturiertes Siliciumdioxidpulver mit niedriger BET-Oberfläche bereitzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist ein pyrogen hergestelltes Siliciumdioxidpulver, welches dadurch gekennzeichnet, dass es

- eine BET-Oberfläche von 30 bis 90 m<sup>2</sup>/g,
  - 5 - eine DBP-Zahl von mindestens 80, ausgedrückt als g Dibutylphthalat/100 g Siliciumdioxid und
  - eine Stampfdichte von höchstens 110 g/l
- aufweist.

10 Bevorzugt kann die BET-Oberfläche zwischen 35 und 75 m<sup>2</sup>/g, und besonders bevorzugt zwischen 40 und 60 m<sup>2</sup>/g liegen. Die BET-Oberfläche wird nach DIN 66131 bestimmt.

Die DBP-Zahl kann bevorzugt größer 100 und besonders bevorzugt größer 110 sein. Bei der DBP-Absorption wird die Kraftaufnahme, beziehungsweise das Drehmoment (in Nm), der  
15 rotierenden Schaufeln des DBP-Meßgerätes bei Zugabe definierter Mengen von DBP, vergleichbar einer Titration, gemessen. Dabei ergibt sich für das erfindungsgemäße Pulver ein scharf ausgeprägtes Maximum mit einem anschließenden Abfall bei einer bestimmten Zugabe von DBP.

20 Die Stampfdichte wird in Anlehnung an DIN ISO 787/XI K 5101/18 (nicht gesiebt) bestimmt. Die Stampfdichte kann durch weitere Verfahrensschritte wie Absackung, Walzen verändert werden. Im erfindungsgemäßen Pulver ist sie unabhängig davon, kleiner als 110 g/l. Bevorzugterweise  
25 kann sie kleiner als 100 g/l sein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Siliciumdioxidpulver einen mittleren Aggregatumfang von mindestens 1000 nm aufweisen. Besonders bevorzugt ist ein mittlerer Aggregatumfang von mindestens  
30 1200 nm. Der Aggregatumfang kann beispielsweise durch Bildanalyse der TEM-Bilder ermittelt werden. Unter Aggregat im Sinne der Erfindung sind miteinander verwachsene Primärpartikel ähnlicher Struktur und Größe zu verstehen, deren Oberfläche kleiner ist, als die Summe der einzelnen,

isolierten Primärpartikel. Unter Primärpartikel werden im Sinne der Erfindung Partikel verstanden, die zunächst in der Reaktion gebildet, im weiteren Reaktionsverlauf zu Aggregaten zusammenwachsen können.

- 5 Weiterhin kann die Kurtosis (Steilheit), sie ist ein Maß für die Art der Verteilung an den Rändern, der Aggregatfläche des erfindungsgemäßen Pulvers nach ASTM 3849-89 mindestens 20 betragen.

- 10 Das erfindungsgemäße Siliciumdioxidpulver kann einen pH-Wert, gemessen in einer 4 prozentigen wässrigen Dispersion zwischen 3,8 und 5 aufweisen.

- 15 Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man mindestens eine dampfförmige Siliciumverbindung, ein freien Sauerstoff enthaltendes Gas und ein Brenngas in einem geschlossenen Brenner vermischt und nachfolgend im Flammrohr des Brenners in einer Flamme verbrennt, den erhaltenen Feststoff vom Gasgemisch abtrennt und gegebenenfalls reinigt, wobei

- 20 - der Sauerstoffgehalt des freien Sauerstoff enthaltenden Gases so eingestellt ist, dass der  $\lambda$ -Wert grösser oder gleich 1 ist, und  
- der  $\gamma$ -Wert zwischen 1,2 und 1,8 liegt.

Bevorzugt können Einstellung mit einem  $\gamma$ -Wert von 1,4 bis 1,6 sein.

- 25 Bei der Betriebsweise mit dem geschlossener Brenner brennt die Reaktionsmischung in eine gegenüber der Atmosphäre abgeschlossenen Flammrohr. Im Vergleich hierzu würde bei der offenen Betriebsweise die Reaktionsmischung in eine gegenüber der Atmosphäre offenem Flammrohr brennen.

- 30 Als siliciumhaltige Verbindungen können bevorzugt Siliciumhalogenide, Organochlorsiliciumverbindungen oder siliciumorganische Verbindungen und Mischungen der vorgenannten Verbindungen eingesetzt werden. Besonders

bevorzugt können Siliciumtetrachlorid, Methyltrichlorsilan oder Tetramethoxysilan eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Siliciumdioxidpulvers für  
5 Toneranwendungen, in der Silikon- und Kautschukindustrie, zur Einstellung der Rheologie von flüssigen Systemen, zur Herstellung von Dispersionen, als Füllstoff, zum Film-coaten von Polyethylenterephthalat und Polyvinylacetat, in Lacken und Farben.

10

### Beispiele

Die Dibutylphthalatabsorption wird gemessen mit einem Gerät RHEOCORD 90 der Fa. Haake, Karlsruhe. Hierzu werden 12 g des Siliciumdioxidpulvers auf 0,001 g genau in eine  
15 Knetkammer eingefüllt, diese mit einem Deckel verschlossen und Dibutylphthalat über ein Loch im Deckel mit einer vorgegebenen Dosierate von 0,0667 ml/s eindosiert. Der Knetter wird mit einer Motordrehzahl von 125 Umdrehungen pro Minute betrieben. Nach Erreichen des Drehmomentmaximums  
20 wird der Knetter und die DBP-Dosierung automatisch abgeschaltet. Aus der verbrauchten Menge DBP und der eingewogenen Menge der Partikel wird die DBP-Absorption berechnet nach:

DBP-Zahl (g/100 g) = (Verbrauch DBP in g / Einwaage Pulver  
25 in g) x 100.

Der pH-Wert wird in Anlehnung an DIN ISO 787/IX, ASTM D 1280, JIS K 5101/24 bestimmt.

Die Bildanalysen wurden durchgeführt mittels eines TEM Gerätes der Fa. Hitachi H 7500 und einer CCD-Kamera  
30 MegaView II, der Fa. SIS. Die Bildvergrößerung zur Auswertung war 30000 : 1 bei einer Pixeldichte von 3,2 nm. Die Anzahl der ausgewerteten Teilchen war größer als 1000.

Die Präparation erfolgte gemäss ASTM 3849-89. Die untere Schwellwertgrenze in bezug auf Detektion lag bei 50 Pixeln.

Lambda ist das Verhältnis von eingespeistem Sauerstoff im Kern zu stöchiometrisch benötigtem Sauerstoff.

- 5 Gamma ist das Verhältnis von eingespeistem Wasserstoff im Kern zu stöchiometrisch benötigtem Wasserstoff.

**Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel):**

- 500 kg/h  $\text{SiCl}_4$  werden bei ca. 90 °C verdampft und in das Zentralrohr eines offenen Brenners bekannter Bauart überführt. In dieses Rohr werden zusätzlich 145  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Wasserstoff sowie 207  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Luft mit einem Sauerstoffanteil von 35 Vol.% gegeben. Dieses Gasgemisch wird entzündet und brennt im Flammrohr des wassergekühlten Brenners. In eine die Zentraldüse umgebende Manteldüse werden zur Vermeidung von Anbackungen zusätzlich 15  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Wasserstoff gegeben. In das Flammrohr werden zusätzlich 250  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Luft normaler Zusammensetzung eingespeist. Nach der Abkühlung der Reaktionsgase wird das pyrogene Siliciumdioxidpulver von den salzsäurehaltigen Gasen in mittels eines Filters und/oder eines Zyklons abgetrennt. In einer Entsäuerungseinheit wird das pyrogene Siliciumdioxidpulver mit Wasserdampf und Luft behandelt.

25 **Beispiel 2 (Ausführungsbeispiel):**

- 500 kg/h  $\text{SiCl}_4$  werden bei ca. 90 °C verdampft und in das Zentralrohr eines geschlossenen Brenners bekannter Bauart überführt. In dieses Rohr werden zusätzlich 160  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Wasserstoff sowie 238  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Luft mit einem Sauerstoffanteil von 34 Vol.% gegeben. Dieses Gasgemisch wird entzündet und brennt im Flammrohr des wassergekühlten Brenners. In eine die Zentraldüse umgebende Manteldüse werden zur Vermeidung von Anbackungen zusätzlich 15  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Wasserstoff gegeben. In



das Flammrohr werden zusätzlich 250 Nm<sup>3</sup>/h Luft normaler Zusammensetzung eingespeist.

Nach der Abkühlung der Reaktionsgase wird das pyrogene Siliciumdioxidpulver von den salzsäurehaltigen Gasen  
5 mittels eines Filters und/oder eines Zyklons abgetrennt. In einer Entsäuerungseinheit wird das pyrogene Siliciumdioxidpulver mit Wasserdampf und Luft behandelt.

Die Pulver 3 bis 5 werden analog Beispiel 2 hergestellt. Die experimentellen Bedingungen sind in Tabelle 1  
10 wiedergegeben. Die analytischen Daten der Pulver 1 bis 5 sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

**Tabelle 1: Experimentelle Bedingungen und daraus errechnete Flammenparameter**

Beispiel		1	2	3	4	5
SiCl <sub>4</sub>	kg/h	500	500	500	500	500
H <sub>2</sub> Kern	Nm <sup>3</sup> /h	145	160	190	210	240
Luft	Nm <sup>3</sup> /h	207	238	326	371	405
H <sub>2</sub> Mantel	Nm <sup>3</sup> /h	15	15	15	15	15
lambda		1,1	1,0	1,0	1,0	1,0
gamma		1,0	1,2	1,4	1,6	1,8

**Tabelle 2: Analytische Daten der Siliciumdioxidpulver 1-5**

Beispiel		1	2	3	4	5
BET	m <sup>2</sup> /g	46	43	46	50	46
DBP	g/100g	76	91	96	107	127
Stampfdichte <sup>(§)</sup>	g/l	53	38	33	28	25
pH-Wert <sup>(#)</sup>		4,5	4,5	4,7	4,7	4,8

§) direkt aus dem Prozess nach Reinigungsstufe; #) 4 Gew.-% Disp.

**Tabelle 3: Aggregatstruktur der Siliciumdioxidpulver der Beispiele 1,3 und 4 mittels Bildanalyse.**

Bei- spiel	mittl. Fläche	mittl. Umfang	$\phi^{(*)}$ max	$\phi$ min	Elon- gation	Kurtosis Fläche	SF <sup>(#)</sup>
	nm <sup>2</sup>	nm	nm	nm	nm		
1	23217	1032	292	207	1,78	14,41	39,1
3 <sup>(§)</sup>	32780	1475	303	186	2,02	27,27	88,7
4 <sup>(§)</sup>	29577	1447	293	179	2,01	25,38	101,1
3 <sup>(&amp;)</sup>	26217	1313	279	141	2,01	21,49	82,9
4 <sup>(&amp;)</sup>	24527	1257	259	161	2,00	24,76	97,1

\*)  $\phi$  = Durchmesser; #) Sphericity Factor nach ASTM; §) Pulver vor Verdichtung; &) Pulver nach Verdichtung

5

Die Figur 1 zeigt eine Umfangverteilung von Aggregaten. Sie zeigt die relative Häufigkeit (in %) mit der ein bestimmter Bereich des Aggregatdurchmessers (in nm) im Pulver vorkommt. Die x-Achse ist hierbei zu lesen als: bis 1000 nm, bis 1001 bis 2000 nm, 2001 bis 3000 nm u.s.w..

A bezeichnet die Verteilung des Aggregatumfangs eines nicht erfindungsgemäßen Pulvers mit einer BET-Oberfläche von ca. 50 m<sup>2</sup>/g. B zeigt die Verteilung des Aggregatumfangs aus dem erfindungsgemäßen Pulver aus Beispiel 2. Es ist die deutlich breitere Verteilung der Aggregate des erfindungsgemäßen Pulvers zu erkennen.

15

**Patentansprüche:**

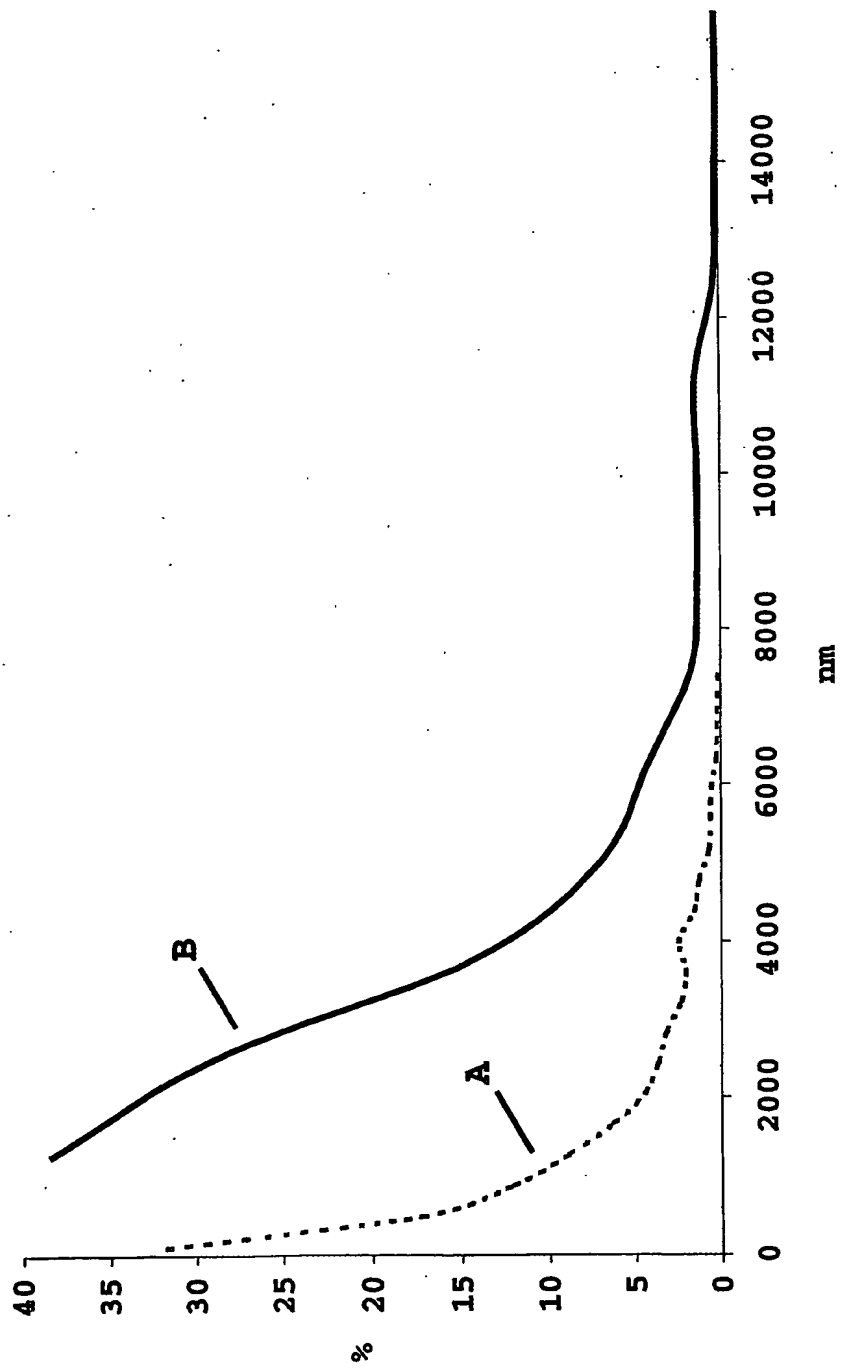
1. Pyrogen hergestelltes Siliciumdioxidpulver dadurch gekennzeichnet, dass es
  - eine BET-Oberfläche von 30 bis 90 m<sup>2</sup>/g,
  - 5    - eine DBP-Zahl von mindestens 80, ausgedrückt als g Dibutylphthalat/100 g Siliciumdioxid und
  - eine Stampfdichte von höchstens 110 g/l aufweist.
- 10    2. Siliciumdioxidpulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere Aggregatumfang mindestens 1000 nm, besonders bevorzugt mindestens 1200 nm, beträgt.
- 15    3. Siliciumdioxidpulver nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Kurtosis der Aggregatfläche wenigstens 20 beträgt.
- 20    4. Siliciumdioxidpulver nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert, gemessen in einer 4 prozentigen wässrigen Dispersion, von zwischen 3,8 und 5 aufweist.
- 25    5. Verfahren zur Herstellung des Siliciumdioxidpulvers gemäß der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, dass mindestens man eine dampfförmige Siliciumverbindung, ein freien Sauerstoff enthaltendes Gas und ein Brenngas in einem geschlossenen Brenner vermischt und im Flammrohr des Brenners nachfolgend in einer Flamme verbrennt, den erhaltenen Feststoff vom Gasgemisch abtrennt und gegebenenfalls reinigt, wobei
  - der Sauerstoffgehalt des freien Sauerstoff enthaltenden Gases so eingestellt ist, dass der
  - 30    lambda-Wert grösser oder gleich 1 ist, und
  - der gamma-Wert zwischen 1,2 und 1,8 liegt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass  
als Siliciumverbindung Siliciumhalogenide,  
Organochlorsiliciumverbindungen oder Siliciumorganische  
Verbindungen und Mischungen der vorgenannten  
5 Verbindungen eingesetzt werden.
7. Verwendung des Siliciumdioxidpulvers gemäss der  
Ansprüche 1 bis 4 für Toneranwendungen, in der Silikon-  
und Kautschukindustrie, zur Einstellung der Rheologie  
von flüssigen Systemen, zur Herstellung von  
10 Dispersionen, als Füllstoff, zum Film-Coaten von  
Polyethylenterephthalat und Polyvinylacetat, in Lacken  
und Farben.

### Zusammenfassung

#### Pyrogen hergestelltes Siliciumdioxidpulver

- Pyrogen hergestelltes Siliciumdioxidpulver mit einer BET-
- 5 Oberfläche von 30 bis 90 m<sup>2</sup>/g, einer Dibutylphthalat-Zahl von mindestens 80, und einer Stampfdichte von höchstens 110 g/l. Es wird hergestellt, indem man mindestens eine dampfförmige Siliciumverbindung, ein freien Sauerstoff
- 10 Brenner vermischt und im Flammrohr des Brenners nachfolgend in einer Flamme verbrennt, den erhaltenen Feststoff vom Gasgemisch abtrennt und gegebenenfalls reinigt, wobei der Sauerstoffgehalt des freien Sauerstoff enthaltenden Gases
- 15 so eingestellt ist, dass der lambda-Wert grösser oder gleich 1 ist, und der gamma-Wert zwischen 1,2 und 1,8 liegt. Es kann in Toneranwendungen eingesetzt werden.



Figur 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**